



引用格式:朱灵峰,孙倩,高如琴,等. 纳米  $\text{TiO}_2$ /硅藻土基多孔陶粒复合材料的制备及其甲醛去除效果研究[J]. 轻工学报,2018,33(2):1-6.

中图分类号:TB332; X51 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2018.02.001

文章编号:2096-1553(2018)02-0001-06

# 纳米 $\text{TiO}_2$ /硅藻土基多孔陶粒复合材料的制备及其甲醛去除效果研究

Research on preparation of nano- $\text{TiO}_2$ /diatomite-based porous ceramite composite material and its removal effect on formaldehyde

朱灵峰,孙倩,高如琴,贾梦哲,赵幸幸,吕昌昌,赵玉驰,秦梦涛

ZHU Lingfeng, SUN Qian, GAO Ruqin, JIA Mengzhe, ZHAO Xingxing, LYU Changchang, ZHAO Yuchi, QIN Mengtao

## 关键词:

硅藻土基多孔陶粒;空气净化器芯体;光催化性能;甲醛去除率

华北水利水电大学 环境与市政工程学院,河南 郑州 450046

School of Environmental and Municipal Engineering, North China University of Water Resources and Electric Power, Zhengzhou 450046, China

## Key words:

diatomite-based porous ceramite; air purifier core; photocatalytic property; removal rate of formaldehyde

**摘要:**以硅藻土为主要原料、 $\text{TiCl}_4$  为钛源,采用水解沉淀法制备了一种新型环保材料——纳米  $\text{TiO}_2$ /硅藻土基多孔陶粒复合材料. 检测其在  $1 \text{ m}^3$  环境舱内对室内甲醛的去除效果,结果表明:在紫外光照射下,该复合材料对甲醛具有良好的去除效果,在 120 min 时,甲醛去除率最高,达到 97.8%. 将该复合材料用作空气净化器芯体,对新装修房屋空气污染问题的解决将发挥积极作用.

收稿日期:2017-11-13

基金项目:国家自然科学基金项目(50708037);国家级大学生科技创新项目(201610078034)

作者简介:朱灵峰(1958—),男,河南省内乡县人,华北水利水电大学教授,博士,主要研究方向为可再生能源及环境污染控制技术.

**Abstract:** The diatomite as the main raw material and  $\text{TiCl}_4$  as the source of titanium, hydrolytic precipitation method was used to prepare a new type of environmentally friendly material—nano- $\text{TiO}_2$ /diatomite-based porous ceramsite composite material. Its formaldehyde removal effect in a  $1\text{ m}^3$  environmental chamber was tested. The results showed that the composites had good removal effect for formaldehyde under ultraviolet light, and the removal rate of formaldehyde was the highest 97.8% at 120 min. If the composites is used as an air purifier core, it will play a positive role in solving the air pollution problem of newly renovated houses.

## 0 引言

甲醛是一种无色、有强烈刺激性气味的气体,能与水、醇和醚等按任意比例混溶.近年来,随着人们生活水平的提高,健康意识不断增强,对空气质量的关注也日益提高.室内空气的质量直接影响人体的健康状况,其中备受关注的就是室内甲醛污染问题<sup>[1]</sup>.室内甲醛的污染有一部分来自室外,如汽车排放的尾气和工厂排放的废气;但主要来源是人造建筑材料、装修材料和生活用品等化工产品,以及泡沫绝缘材料中所使用的脲醛树脂、三聚氰胺甲醛树脂、酚醛树脂等黏合剂<sup>[2]</sup>.美国国家职业安全与卫生研究所在1981年将甲醛列为可疑致癌物,多种动物实验表明,甲醛有潜在的毒性和致癌性.如果甲醛浓度超过人类的承受能力会引起人的嗅觉、肝功能和肺功能的异常,甚至会弱化其免疫功能.当空气中甲醛浓度 $\geq 0.1\text{ mg/m}^3$ 时,免疫力弱的儿童会出现呼吸不畅的状况;当甲醛浓度 $\geq 0.15\text{ mg/m}^3$ 时,会使人感到有异味和不适;当甲醛浓度更高时,可引起胸闷、咳嗽、恶心、呕吐、气喘甚至肺水肿;当甲醛浓度达到 $30\text{ mg/m}^3$ 时,会致人死亡<sup>[3]</sup>.

纳米 $\text{TiO}_2$ 不仅是一种催化活性高、稳定性好的催化剂,而且还具有廉价、无毒等优点.因其有独特的光催化活性和对有机污染物的强降解能力,被广泛应用于室内空气净化、生活和工业废水处理、自清洁功能涂料和防晒化妆品等领域<sup>[4-6]</sup>.在紫外光照射下,纳米 $\text{TiO}_2$ 能有效降解无机和有机污染物,利用光催化反应将其

降解为无机小分子.此外,在利用纳米 $\text{TiO}_2$ 进行光催化氧化反应的过程中也能将空气中超标的苯、氨、 $\text{SO}_2$ 等有害气体去除,从而达到净化室内空气的目的<sup>[7-9]</sup>.虽然纳米 $\text{TiO}_2$ 已经在环保领域得到了一定程度的应用,但在使用中仍存在分散性差、难以回收等问题.而天然矿物硅藻土以其优良的吸附功能被广泛应用于室内甲醛的去除,但实际应用中存在二次污染问题.鉴于此,本文拟将纳米 $\text{TiO}_2$ 负载于硅藻土基多孔陶粒表面,综合二者的优势,克服二者的不足,制备出纳米 $\text{TiO}_2$ /硅藻土基多孔陶粒复合材料,并通过光催化实验考察其对室内甲醛的去除效果,以期为解决新装修房屋空气污染问题的装置提供材料支撑.

## 1 材料与方法

### 1.1 主要试剂与仪器

主要原料和试剂:硅藻精(工业纯,中位粒径和比表面积分别为 $6.2\text{ }\mu\text{m}$ , $14.62\text{ m}^2/\text{g}$ ),吉林省临江市美诗顿粉体材料有限公司产;石英(200目, $\text{SiO}_2$ 质量分数 $\geq 99\%$ ),灵寿县新辉矿业加工厂产;长石(工业纯),烟台宜陶矿业有限公司产; $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,均为分析纯,北京益利精细化学品有限公司产;乙酰丙酮和甲醛均为分析纯,广东汕头市西陇化工厂产.

主要设备:FN101-0A型电热鼓风恒温干燥箱,KM-1型高效快速研磨机,SX2-10-17高温箱式电阻炉,湘潭华丰仪器制造有限公司产;ST-07B多功能粉碎机,上海树立仪器仪表

有限公司产; Lambda 型紫外 - 可见分光光度计, 美国 PerkinElmer 公司产; D8 ADVANCE 型 X 射线衍射仪, 德国布鲁克公司产; JSM - 7001F 型场发射扫描电子显微镜 (FESEM), 日本电子株式会社产; FTS3000 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 VARIAN 公司产; Alpha - 1900 型紫外 - 可见分光光度计, 上海元析仪器有限公司产.

## 1.2 纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料的制备

称取一定质量的硅藻土和烧结助剂, 将其按质量比 82 : 18 混合均匀后, 再溶于分散剂水混合液 (质量比 1 : 16) 中, 将该混合溶液加入到装有氧化锆球的高效快速研磨机中研磨 (物料质量比为混合溶液 : 氧化锆球 : 水 = 1 : 2.5 : 1) 15 min, 过滤, 干燥, 打散, 滚球机内滚球成型, 经高温炉内煅烧 (温度 1040 °C, 保温 30 min) 制得  $\varphi$  为 3 ~ 4 mm 的硅藻土基多孔陶粒.

硅藻土基多孔陶粒经超声波清洗, 将干燥后的陶粒与蒸馏水一起 (按一定的比例) 放入 500 mL 的烧杯中, 然后将烧杯放入冰水浴中搅拌, 用恒流泵缓慢滴加一定量的 TiCl<sub>4</sub> 溶液 (2.9 mol/L); 15 min 后, 将 1.5 mol/L 的 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液和浓 HCl 混合液滴加到上述混合液中, 继续搅拌 10 min 后, 升温至 50 °C 并保持该温度 1 h; 用稀 NH<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O 中和混合液至 pH 值约为 5.3, 反应 1 h 后将负载有 H<sub>2</sub>O 和纳米 TiO<sub>2</sub> 的陶粒放入蒸馏水中, 经超声波清洗, 直到 AgNO<sub>3</sub> 溶液 (0.1 mol/L) 滴加后无沉淀产生为止; 再用质量分数 99% 的酒精超声清洗一次, 经干燥后, 将上述材料置于高温电阻炉中以 5 °C/min 升温至 550 °C, 即得到纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料.

## 1.3 样品的表征

用 X 射线衍射仪分析硅藻土基多孔陶粒

和纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料的物相组成; 用场发射扫描电子显微镜观察二者的微观形貌; 用傅里叶光谱仪测定二者的 FT-IR 光谱; 通过甲醛气相光催化反应, 用紫外 - 可见分光光度计, 探讨纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料对甲醛的去除效果.

## 1.4 光催化实验

按照 GB 50325—2001 环境测试舱法进行光催化实验: 将一定量硅藻土基多孔陶粒或纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒放入环境舱内的平板上, 打开紫外灯, 然后将盛有甲醛的表面皿分别放入 1 m<sup>3</sup> 的环境舱中 (左舱空白, 右舱放净化器), 打开舱内顶部电扇, 密封环境舱. 40 min 后, 用大气采样器以 0.3 L/min 的流量分别同时采集左右舱内的气体 20 min, 之后每隔 20 min 采集一次气体, 由于甲醛有易溶于水的特性, 环境舱内游离甲醛经大气采样器采集后被蒸馏水吸收移入 25 mL 比色管内, 用蒸馏水定容至 10 mL, 加入 2.0 mL 的乙酰丙酮 (质量分数 0.25%), 利用乙酰丙酮分光光度法 (见标准 GB/T 15516—1995<sup>[10]</sup>), 在 413 nm 处测定游离甲醛的吸光度.

## 1.5 甲醛去除率的计算

甲醛去除率计算公式为

$$\eta = \frac{y_0 - y}{y_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $\eta$  为甲醛的去除率;  $y_0, y$  分别为实验开始时和结束后环境舱内的甲醛浓度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的微观形貌分析

图 1 为硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 FESEM 图. 从图 1a) 中可以看出, 硅藻土基多孔陶粒内具有大量孔洞, 这是由于硅藻土原始孔结构与硅藻土陶粒内颗粒堆积的孔隙形成了有机整体, 从而使其具有较高的孔隙率.

由图 1b) 可以看出, 多孔陶粒表面和孔道内负载了大量的纳米 TiO<sub>2</sub> 粒子, 颗粒大小均匀, 粒度分布范围较窄 (8 ~ 13 nm), 这使纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料的比表面积增加, 对提高其光催化反应的活性位和光催化效率具有重要意义<sup>[11-12]</sup>.

### 2.2 样品的 XRD 谱图分析

图 2 为硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 XRD 谱图, 其中 A 代表锐钛矿型 TiO<sub>2</sub>, S 代表 SiO<sub>2</sub>. 由图 2a) 可以看出, 2θ 在 23.48°, 26.84°, 36.78° 等处的衍射峰为石英的特征峰, 这说明此样品的主要晶型为 SiO<sub>2</sub>. 由图 2b) 可以看出, 与标准 PDF 卡片 (No 02-0406) 对比, 2θ 在 25.2°, 35.1°, 49.9° 等处出现的特征峰与锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 基本一致<sup>[13]</sup>, 说明在硅藻土基多孔陶粒表面和孔道内沉积的细小颗粒是锐钛矿型纳米 TiO<sub>2</sub>.

根据 XRD 射线线宽法, 通过 Scherrer 公式可计算出 TiO<sub>2</sub> 晶粒的大小为

$$D = \frac{K\lambda}{B\cos\theta} \quad (2)$$

式中, D 为平均粒径大小; λ 为 X 射线波长 (λ = 0.154 06 nm); 常数 K = 0.89; B 为半峰宽; θ 为 Bragg 角<sup>[14]</sup>. 由此可计算出 TiO<sub>2</sub> 经 550 °C 煅烧后的平均粒径为 11.3 nm, 这与扫

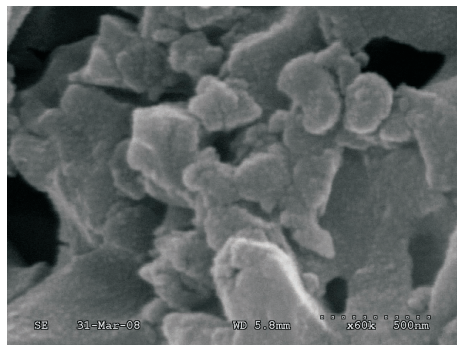
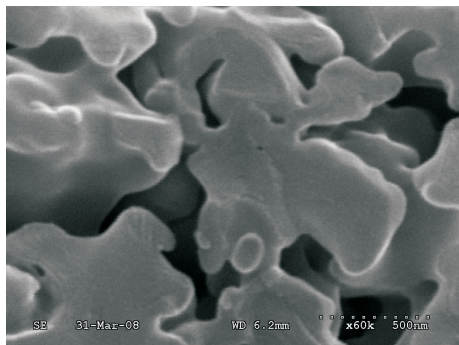
描电镜观察的情况 (见图 1) 一致.

### 2.3 样品的 FT-IR 谱图分析

图 3 为硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 FT-IR 谱图. 由图 3 可以看出, 在 1638 cm<sup>-1</sup> 和 3423 cm<sup>-1</sup> 附近出现的吸收峰为 —OH 和 H—O—H 的弯曲振动峰, 与基体和复合材料本身的羟基和表面吸附水有关. 硅藻土基多孔陶粒的吸收曲线在 1638 cm<sup>-1</sup> 处的强吸收峰属于硅藻土中 Si—O—Si 键的伸缩振动峰; 硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 后的吸收曲线与载体相应吸收峰相比变化不大, 而是在 616 cm<sup>-1</sup> 处出现一较弱的吸收峰, 这是 [TiO<sub>6</sub>] 振动产生的 TiO<sub>2</sub> 的特征吸收峰, 在 955 cm<sup>-1</sup> 处出现的吸收峰可归属为 Ti—O—Si 键特征吸收峰<sup>[15]</sup>, 证明在硅藻土基复合材料内, Ti, O, Si 间形成了新的化学键.

### 2.4 纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料的光催化性能分析

图 4 为紫外光下硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后对甲醛的去除率曲线. 由图 4 可以看出, 随着反应时间的不断增加, 两种材料对甲醛的去除率均不断上升. 当反应时间超过 120 min 后, 去除率的增加开始变得缓慢甚至略呈下降趋势, 说明样品表面吸附已经达到饱和并出现了脱附现象, 过量的甲醛又游离到空



a) 硅藻土基多孔陶粒

b) 纳米TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒

图 1 硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 FESEM 图

Fig. 1 FESEM photographs of diatomite-based porous ceramite before and after loaded nano-TiO<sub>2</sub>

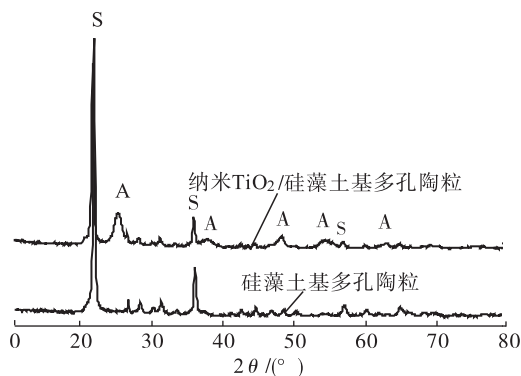


图2 硅藻土基多孔陶粒负载  
纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectrums of diatomite-based porous  
ceramite before and after loaded nano-TiO<sub>2</sub>

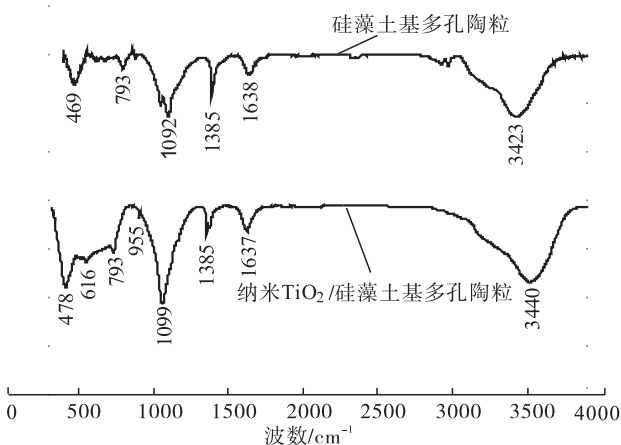


图3 硅藻土基多孔陶粒负载  
纳米 TiO<sub>2</sub> 前后的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectrums of diatomite-based porous  
ceramite before and after loaded nano-TiO<sub>2</sub>

气中. 当硅藻土基多孔陶粒达到吸附-脱附平衡时, 甲醛的去除率为 62.13%. 而纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料在紫外光催化的条件下对甲醛的吸附性能较好. 经 60 min 的紫外灯照射后, 纳米 TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料去除甲醛的效果最好, 在 120 min 时达到吸附-脱附平衡, 此时甲醛的去除率为 97.8%. TiO<sub>2</sub> 拥有的禁带能为 3.2 eV, 当用紫外光照射锐钛矿型 TiO<sub>2</sub> 时, 电子就会被激发从价带移动到导带上, 从而使价带上产生光生电子-空穴

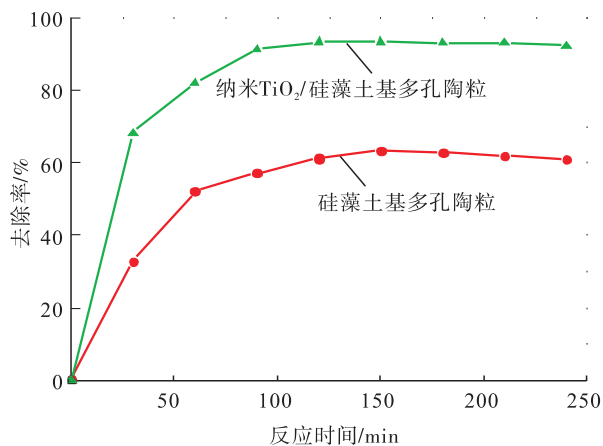


图4 紫外光下硅藻土基多孔陶粒负载纳米 TiO<sub>2</sub>  
前后对甲醛的去除率曲线

Fig. 4 The removal curves of diatomite-based porous  
ceramite before and after loaded nano-TiO<sub>2</sub>  
for formaldehyde under ultraviolet light

对. 空穴具有大于 3.0 eV 的强电势, 这种强电势可以促使催化剂粒子表面的 OH<sup>-1</sup> 与 H<sub>2</sub>O 发生反应产生 ·OH, ·OH 具有极强的活性, 它能把多种有机物氧化成 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 等无害的物质.

影响 TiO<sub>2</sub> 光催化活性的因素有很多:

- 1) TiO<sub>2</sub> 的粒径. TiO<sub>2</sub> 的粒径越小, 表面光生载流子的浓度就越大, 光吸收效率也就越强.
  - 2) TiO<sub>2</sub> 的用量. TiO<sub>2</sub> 的用量不宜超过 4 g/L, 否则入射光就会屏蔽散射, 降低紫外光透过率, 进而削弱 TiO<sub>2</sub> 的光激发过程, 降低光解效率.
  - 3) 所使用的光源与光强. TiO<sub>2</sub> 的禁带宽度是 3.0 ~ 3.2 eV, 只有在入射光波长 < 387 nm 时, 才能产生电子 e<sup>-</sup> 和空穴 h<sup>+</sup>, 同时光强与光子数量关系密切, 光强越大, 光子数量越多, TiO<sub>2</sub> 表面产生的价带空穴越多, 反应速率越快<sup>[16]</sup>.
- 基于此, 本文所制备的复合材料有良好的甲醛去除效果: 硅藻土基多孔陶粒复合材料的表面和孔壁粗糙且比表面积大, 对甲醛具有很强的物理吸附性能, 即 TiO<sub>2</sub> 和硅藻土基在相互接触时会发生电子转移, 在复合材料表面形成一个电场, 使其吸附能力进一步加强; 硅藻土基多孔

陶粒材料的孔隙结构,提高了其复合材料的比表面积,所以受到光照的材料比表面积大幅增加,从而使光催化的效率明显提高,其表面的TiO<sub>2</sub>微粒间隙吸附甲醛的能力更强<sup>[17]</sup>。

### 3 结论

本文针对室内甲醛污染日趋严重的现状,利用我国丰富的矿产资源硅藻土,结合纳米TiO<sub>2</sub>光催化氧化技术设备简单、反应条件温和、矿化能力强等优点,利用水解沉淀法制备了一种新型环保材料——纳米TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料,并测试其在1 m<sup>3</sup>环境舱内对室内甲醛的去除效果。结果表明,在紫外光照射下,该复合材料对甲醛有良好的去除效果,在120 min时,甲醛去除率最高,达到97.8%。将其用作空气净化器芯体,对新装修房屋空气污染问题的解决将发挥积极作用。

### 参考文献:

- [1] 温力. 室内甲醛污染治理技术的研究进展[J]. 资源节约与环保, 2014(3): 174.
- [2] 郑水林, 高如琴, 王健东, 等. TiO<sub>2</sub>/硅藻土基多孔陶粒复合材料的制备及降解甲醛性能[J]. 硅酸盐学报, 2008, 36(11): 1633.
- [3] AÏSSA A H, PUZENAT E, PLASSAIS A, et al. Characterization and photocatalytic performance in air of cementitious materials containing TiO<sub>2</sub>: Case study of formaldehyde removal[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2011, 107(1): 1.
- [4] HUANG C Y, HSU Y C, CHEN J G, et al. The effects of hydrothermal temperature and thickness of TiO<sub>2</sub> film on the performance of a dye-sensitized solar cell[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(15): 2391.
- [5] 梁金生, 金宗哲, 王静, 等. 环境净化功能(Ce, Ag)/TiO<sub>2</sub>纳米材料表面能带结构的研究[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(5): 500.
- [6] 张栋, 丁士文, 李兰芬, 等. 负载型混晶纳米TiO<sub>2</sub>/硅藻土复合材料的制备及其光催化性能[J]. 化学研究, 2012, 23(1): 35.
- [7] 刘娟. 纳米二氧化钛系列复合光催化剂的制备、表征及其光催化性能研究[D]. 上海: 华东师范大学, 2014.
- [8] ANDRONIC L, ISAC L, DUTA A. Photochemical synthesis of copper sulphide/titanium oxide photocatalyst[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2011, 221(1): 30.
- [9] 李华文, 张洪霞, 李守斌, 等. 纳米二氧化钛对空气中低浓度甲醛吸附作用研究[J]. 环境与健康杂志, 2013, 30(4): 351.
- [10] 杜永, 邱海鸥, 邵敏, 等. 乙酰丙酮荧光法测定空气中甲醛[J]. 安全与环境工程, 2011, 18(5): 42.
- [11] WANG B, DE GODOI F C, SUN Z, et al. Synthesis, characterization and activity of an immobilized photocatalyst: Natural porous diatomite supported titania nanoparticles[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2015, 438: 204.
- [12] QIN G, WATANABE A. Surface texturing of TiO<sub>2</sub> film by mist deposition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Nano-Micro Letters, 2013, 5(2): 129.
- [13] 高如琴, 郝丹迪, 侯新梅, 等. La掺杂TiO<sub>2</sub>/电气石的制备及光催化性能研究[J]. 人工晶体学报, 2014, 43(8): 2075.
- [14] 宋贝. 石棉尾矿的高值利用与深加工[D]. 北京: 中国矿业大学(北京), 2014.
- [15] 赵亮, 王大喜, 高金森, 等. TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>复合氧化物结构和红外光谱的量子化学研究[J]. 催化学报, 2005, 26(1): 15.
- [16] 夏德强, 本莲芳, 张海亮, 等. TiO<sub>2</sub>光催化氧化处理炼化废水的影响因素探析[J]. 中国建材科技, 2016(6): 33.
- [17] WANG B, ZHANG G X, SUN Z M, et al. Synthesis of natural porous minerals supported TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic performance towards Rhodamine B degradation[J]. Powder Technology, 2014, 262: 1.